

DOCKET NO.: 5988-035-27

JAN 08 2002

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Kazuo KAWAGUCHI et al.

ART UNIT: 1755

SERIAL NO: 09/987,367

EXAMINER:

FILED: November 14, 2001

FOR: ANTI-REFLECTION COATING FORMING COMPOSITION

REQUEST FOR PRIORITY

RECEIVED  
JAN 14 2002  
TG 1700

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number [US App No], filed [US App Dt], is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2000-347188	NOVEMBER 14, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and  
(B) Application Serial No.(s)
  - ☐ are submitted herewith
  - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully submitted,

PIPER MARBURY RUDNICK & WOLFE LLP



Steven B. Kelber  
Registration No.: 30,073

1200 Nineteenth Street, N.W.  
Washington, D.C. 20036-2412  
Telephone No. (202) 861-3900  
Facsimile No. (202) 223-2085



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年11月14日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-347188

出 願 人  
Applicant(s):

ジェイエスアール株式会社

RECEIVED  
JAN 14 2002  
TC 1700

2001年11月 2日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3095939

【書類名】 特許願

【整理番号】 J9053209-0

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D161/00  
G02B 01/10

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 河口 和雄

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 田中 正人

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 下川 努

【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【代理人】

【識別番号】 100084308

【住所又は居所】 東京都千代田区神田小川町 3 - 6 日本分譲住宅会館ビル 岩見谷国際特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩見谷 周志

【電話番号】 03-3219-6741

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043579

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9102502

【プルーフの要否】 要

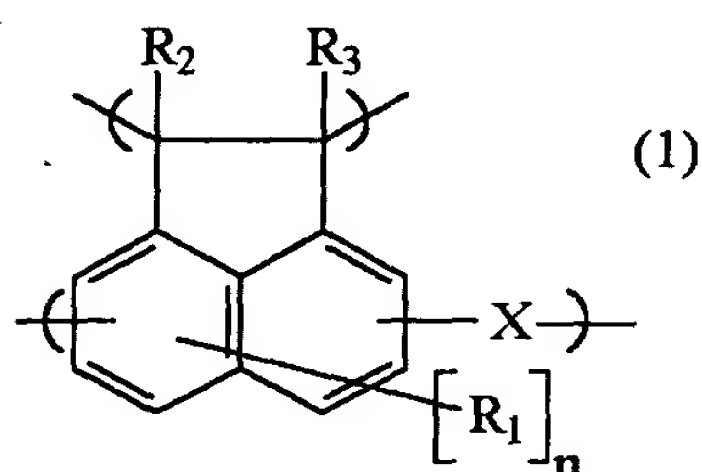
【書類名】 明細書

【発明の名称】 反射防止膜形成組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記式（1）で示される構造単位を有する重合体及び溶剤を含有することを特徴とする反射防止膜形成組成物。

【化 1】



【式中、R<sub>1</sub>は一価の原子（但し、水素原子を除く）又は基であり、nは0～4の整数である。ただし、nが2～4のときには複数のR<sub>1</sub>は同一でも異なってもよい。R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は独立に一価の原子もしくは基である。Xは二価の基である。】

【請求項 2】 さらに、架橋剤を含有することを特徴とする請求項 1 記載の反射防止膜形成組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、各種の放射線を用いるリソグラフィーフプロセスにおける微細加工に有用で、特に集積回路素子の製造に好適な反射防止膜形成組成物に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

集積回路素子の製造方法においては、より高い集積度を得るために、リソグラフィーフプロセスにおける加工サイズの微細化が進んでいる。このリソグラフィーフプロセスにおいては、レジスト組成物溶液を基板上に塗布し、縮小投影露光装置（ステッパー）によってマスクパターンを転写し、適当な現像液で現像すること

によって、所望のパターンを得ている。しかしながら、このプロセスに用いられる反射率の高いアルミニウム、アルミニウム-シリコン合金やアルミニウム-シリコン-銅合金、ポリシリコン、タングステンシリサイド等の基板は、照射した放射線を表面で反射してしまう。その影響で、レジストパターンにハレーションが生じ、微細なレジストパターンが正確に再現できないという問題があった。

#### 【 0 0 0 3 】

この問題を解決するため、基板上に形成すべきレジスト膜の下に基板から反射した放射線を吸収する性質のある反射防止膜を設けることが提案されている。このような反射防止膜としては、真空蒸着、CVD、スパッタリング等の方法により形成されるチタン膜、二酸化チタン膜、チッ化チタン膜、酸化クロム膜、カーボン膜、 $\alpha$ -シリコン膜等の無機膜が知られているが、これらの無機系反射防止膜は、導電性を有するため、集積回路の製造には使用できなかったり、反射防止膜の形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の特別の装置を必要とする等の欠点があった。この無機系反射防止膜の欠点を解決するために、特開昭59-93448号公報には、ポリアミド酸（共）重合体又はポリスルホン（共）重合体と染料からなる有機系反射防止膜が提案されている。この反射防止膜は電導性が無く、またこの反射防止膜を構成している組成物は適当な溶剤に溶解するので、特別の装置を必要としないで、レジストと同様に溶液状態で基板上に塗布できる。

#### 【 0 0 0 4 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、ポリアミド酸（共）重合体又はポリスルホン（共）重合体と染料からなる反射防止膜は、染料の添加量が制約されるためにハレーションや定在波を十分に防止できず、またレジストと僅かながら混じり合う（これは、インターミキシングと呼ばれる）ため、抜け不良、裾引きといったレジストパターン形状の劣化を招くという問題があった。

そこで本発明の課題は、前記従来の諸問題を克服し、反射防止効果が高く、インターミキシングを生じることがなく、解像度及び精度等に優れたレジストパターンを形成しうる反射防止膜形成組成物を提供することにある。

【 0 0 0 5 】

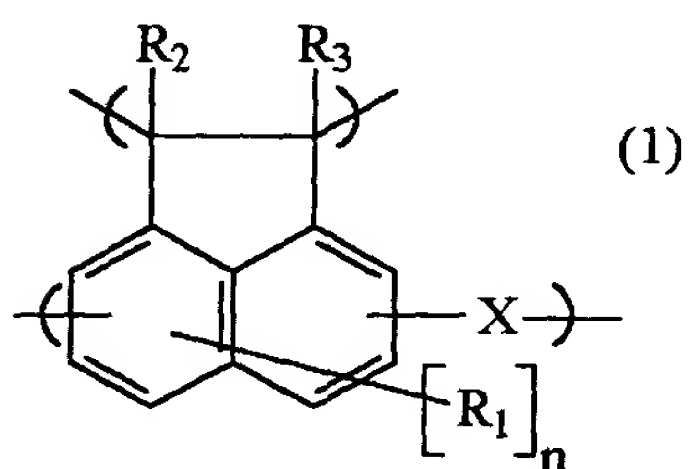
## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討を重ねることにより、アセナフチレンをモノマー単位として含有する重合体が、エキシマレーザー光に対する高い吸光度と、従来の下層反射防止膜と比較して高い屈折率を有することを発見し、本発明に至った。

すなわち、本発明は、下記式（１）で示される構造単位を有する重合体及び溶剤を含有することを特徴とする反射防止膜形成組成物を提供するものである。

【 0 0 0 6 】

## 【化 2】



〔式中、 $R_1$ は一価の原子（但し、水素原子を除く）又は基であり、 $n$ は0～4の整数である。ただし、 $n$ が2～4のときには複数の $R_1$ は同一でも異なってもよい。 $R_2$ 及び $R_3$ は独立に一価の原子もしくは基である。 $X$ は二価の基である。〕

【 0 0 0 7 】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

## 〔基本重合体〕

前記の一般式（１）で示される構造単位を有する重合体（以下、重合体（Ａ）という）は、本発明の組成物の基本的成分である。

一般式（１）において、 $R_1$ は一価の原子（但し、水素原子を除く）又は基であり、例えばハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、ニトロ基、アミノ基、ヒドロキシル基、フェニル基、アシル基、カルボキシル基、スルホン酸基、メルカプト基等を挙げることができる。前記アルキル基としては炭素原子数1～6の

直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が好ましく、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル等が挙げられる。アルケニル基としては炭素原子数2～6の直鎖状又は分岐鎖状アルケニル基が好ましく、例えばビニル、アリル等が挙げられる。ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素を好ましいものとして挙げる事ができる。また、前記アシル基としては炭素原子数1～6の脂肪族又は芳香族アシル基が好ましく、例えばアセチル基等が挙げられる。前記アミノ基としては第一級アミノ基が好ましい。

## 【0008】

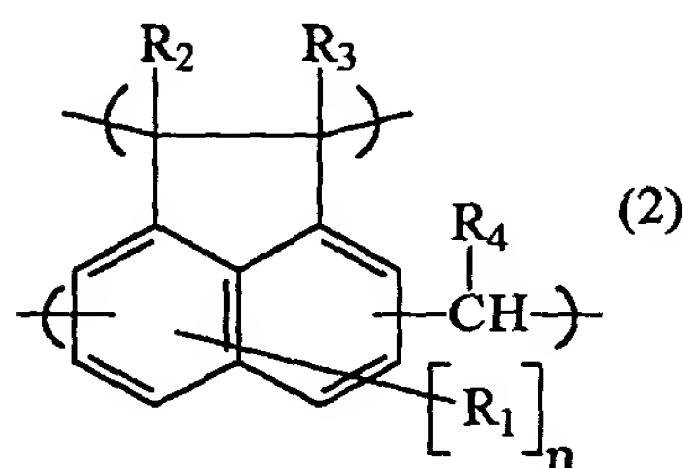
前記 $R_2$ 及び $R_3$ は、一価の原子もしくは基であり、一価の原子及び基としては、水素原子及び上記で $R_1$ に関して例示したものと同様のものを例示することができる。また、 $X$ は二価の基であり、例えば、後述するアルデヒド類に由来する基が挙げられる。

## 【0009】

重合体(A)の具体例としては、例えば下記一般式(2)で示される構造を有する重合体が挙げられる。

## 【0010】

## 【化3】



[式中、 $R_1 \sim R_3$ 及び $n$ は、前記のとおりであり、 $R_4$ は、水素原子又は1価の有機基を示す。]

## 【0011】

ここで、 $R_4$ で示される1価の有機基としては、例えば炭素原子数1～6の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、炭素原子数2～6の直鎖状又は分岐鎖状のアルケニル基、炭素原子数4～10を有する脂環式基、炭素原子数6～12の芳香族



炭化水素基、4～10員のヘテロ環式基等が挙げられる。

【0012】

前記 $R_4$ で示されるアルキル基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル等が挙げられる。前記アルケニル基としては、例えばビニル基、プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基等が挙げられる。前記脂環式基としては、例えばシクロヘキシル基等が挙げられる。前記芳香族炭化水素基としては、例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基等が挙げられる。前記ヘテロ環式基としては、例えばフルフリル基が挙げられる。なお、重合体(A)における上記一般式(2)で示される構造単位は、全アセナフチレン単位に対して、好ましくは5～20モル%である。

【0013】

〔合成方法〕

本発明において、重合体(A)は、例えば、次に述べる方法によって得ることができる。ここでは、2通りの合成方法を挙げたが、これらの方法に限るものではない。

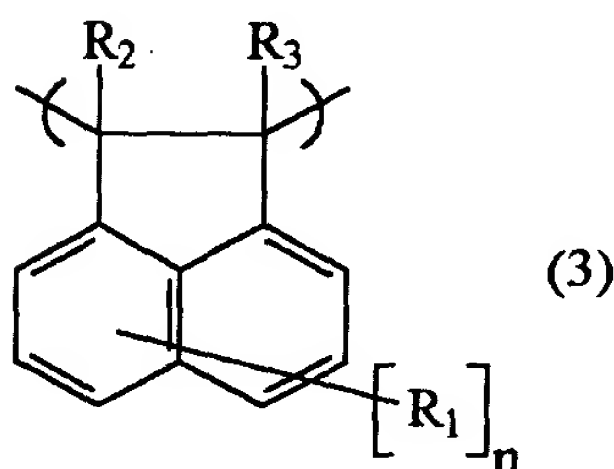
【0014】

(合成方法1)

(a)工程：アセナフチレン類を単独重合、あるいは他の共重合可能なモノマーと共重合して、下記式(3)に示すような構造単位を有する前駆重合体を得、  
(b)工程：さらに、この前駆重合体とアルデヒド類を酸触媒の存在下单独縮合して、あるいは他の共縮合可能な成分と共縮合して、重合体(A)を得る、という方法である。

【0015】

【化4】



[式中、 $R_1 \sim R_3$  及び  $n$  は、前記のとおりである。]

【 0 0 1 6 】

(a) 工程：まず、上記式 (3) に示す構造単位を有する前駆重合体を、アセナフチレン類を単独重合、あるいは他の共重合可能なモノマーと共重合して得る。

【 0 0 1 7 】

上記の前駆重合体の合成に用いられるアセナフチレン類としては、例えば、アセナフチレン；1-メチルアセナフチレン、3-メチルアセナフチレン、4-メチルアセナフチレン、5-メチルアセナフチレン、1-エチルアセナフチレン、3-エチルアセナフチレン、4-エチルアセナフチレン、5-エチルアセナフチレン等のアルキルアセナフチレン類；1-クロロアセナフチレン、3-クロロアセナフチレン、4-クロロアセナフチレン、5-クロロアセナフチレン、1-ブromoアセナフチレン、3-ブromoアセナフチレン、4-ブromoアセナフチレン、5-ブromoアセナフチレン等のハロゲン化アセナフチレン類；1-ニトロアセナフチレン、3-ニトロアセナフチレン、4-ニトロアセナフチレン、5-ニトロアセナフチレン等のニトロアセナフチレン類；1-アミノアセナフチレン、3-アミノアセナフチレン、4-アミノアセナフチレン、5-アミノアセナフチレン等のアミノアセナフチレン類；1-フェニルアセナフチレン、3-フェニルアセナフチレン、4-フェニルアセナフチレン、5-フェニルアセナフチレン等のフェニルアセナフチレン類；1-メルカプトアセナフチレン、3-メルカプトアセナフチレン、4-メルカプトアセナフチレン、5-メルカプトアセナフチレン等のメルカプトアセナフチレン類；1-ヒドロキシアセナフチレン、3-ヒドロキシアセナフチレン、4-ヒドロキシアセナフチレン、5-ヒドロキシアセナフチレン等のヒドロキシアセナフチレン類；アセナフチレン-1-カルボン酸、アセナフチレン-3-カルボン酸、アセナフチレン-4-カルボン酸、アセナフチレン-5-カルボン酸等のアセナフチレンカルボン酸類等が挙げられる。これらは一種単独であるいは2種類以上を混合して使用することができる。

【 0 0 1 8 】

上記前駆重合体を構成するアセナフチレン類と共重合可能なモノマーとしては

、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $o$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $o$ -ヒドロキシスチレン、 $m$ -ヒドロキシスチレン、 $p$ -ヒドロキシスチレン、 $o$ -アセトキシスチレン、 $m$ -アセトキシスチレン、 $p$ -アセトキシスチレン、 $p$ - $t$ -ブトキシスチレン等の置換スチレン系化合物；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル系化合物；（メタ）アクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、 $n$ -プロピル（メタ）アクリレート、 $n$ -ブチル（メタ）アクリレート、 $n$ -ヘキシル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート等の不飽和カルボン酸エステル系化合物；エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸ビニル、ジメチルビニルメタクリロイルオキシメチルシラン等の不飽和基含有不飽和カルボン酸エステル；2-クロロエチルビニルエーテル、クロロ酢酸ビニル、クロロ酢酸アリル等のハロゲン含有ビニル系化合物；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、（メタ）アリルアルコール等の水酸基含有ビニル系化合物；（メタ）アクリルアミド、クロトン酸アミド等のアミド基含有ビニル系化合物；2-メタクロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクロイルオキシエチルマレイン酸等のカルボキシル基含有ビニル系化合物；1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、9-ビニルアントラセン、9-ビニルカルバゾール等のビニルアリアル系化合物等が挙げられる。これらのモノマーは、1種単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0019】

上記前駆重合体を構成するアセナフチレン類と共重合可能なモノマーとの構成比率は、双方の総モル量に対して、アセナフチレン類が5～100モル%含有することが好ましく、より好ましくは10～100モル%、さらに好ましくは、20～100モル%含有する。

#### 【0020】

上記前駆重合体の分子量は、反射防止膜の所望の特性に応じて適宜選択されるが、ポリスチレン換算の重量平均分子量（以下、「 $M_w$ 」という）で、通常、5

0 0 ~ 1 0, 0 0 0、好ましくは 1, 0 0 0 ~ 5, 0 0 0 である。

【 0 0 2 1 】

上記前駆重合体は、例えばラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合等の適宜の方法により、溶液重合等の重合形態で製造することができる。

(b)工程：次いで前駆重合体とアルデヒド類とを縮合反応させて、式（1）で示す構造単位を有する重合体（A）を得る。

【 0 0 2 2 】

縮合反応に用いられるアルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド等の飽和脂肪族アルデヒド類；アクロレイン、メタクロレイン等の不飽和脂肪族アルデヒド類；フルフラール等のヘテロ環式アルデヒド類；ベンズアルデヒド、ナフチルアルデヒド、アントラアルデヒド等の芳香族アルデヒド類等が挙げられ、特に好ましくはホルムアルデヒド及びパラホルムアルデヒドである。これらは一種単独であるいは2種以上を混合して使用することができる。

【 0 0 2 3 】

縮合反応において、アルデヒド類の使用量は上記前駆重合体 1 0 0 重量部に対し通常 1 ~ 1 0, 0 0 0 重量部である。

【 0 0 2 4 】

また、この縮合反応において、他の共縮合成分として芳香族炭化水素類を添加してもよい。この場合、前駆重合体とともに当該芳香族類を反応成分として使用する。この場合の縮合反応は、上記前駆重合体類、芳香族類及びアルデヒド類を混合し、酸触媒の存在下、無溶剤あるいは溶剤中で加熱することにより行われる。

【 0 0 2 5 】

芳香族類としては、アセナフチレン類と共縮合重合しうる芳香族類ならばいずれも用いることができる。例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、アセナフテン等の無置換芳香族炭化水素類；トルエン、m-キシレン、p-キシレン、1-メチルナフタレン等のアルキル置換芳香族炭化水素類；フェノール、クレゾール、1-ナフトール、ビスフェノール類、多価フェノール

類等のヒドロキシ置換芳香族炭化水素類；安息香酸、1-ナフタレンカルボン酸、9-アントラセンカルボン酸等のカルボキシル置換芳香族炭化水素類；アニリン等のアミノ置換芳香族炭化水素類；クロロベンゼン、ブロモベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素類等が挙げられる。これらは一種単独であるいは2種以上を混合して使用することができる。

## 【 0 0 2 6 】

上記縮合反応で芳香族類及びアルデヒド類の使用量は、前駆重合体類 1 0 0 重量部に対し、通常芳香族類が 1 0, 0 0 0 重量部以下、アルデヒド類 1 ~ 1, 0 0 0 重量部である。

## 【 0 0 2 7 】

上記縮合反応で用いられる酸触媒としては、例えば、硫酸、リン酸、過塩素酸等の鉱酸類；p-トルエンスルホン酸等の有機スルホン酸類；蟻酸、シュウ酸等のカルボン酸類が使用される。酸触媒の使用量は、使用する酸類の種類によって種々選択される。通常、アセナフチレン類 1 0 0 重量部に対して、0.001 ~ 1 0, 0 0 0 重量部、好ましくは、0.01 ~ 1, 0 0 0 重量部である。

## 【 0 0 2 8 】

以上の縮合反応は、無溶剤でも行われるが、通常溶剤を用いて行われる。溶剤としては、反応を阻害しないものであれば全て使用することができる。例えば、フェノール樹脂、メラミン樹脂、アミノ系樹脂等のアルデヒド類を原料とする樹脂に使用されている溶剤が使用できる。具体的には、後述する本発明の組成物に使用する溶剤の他、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類が挙げられる。また、使用する酸触媒が例えば蟻酸のような液状のものであるならば、溶剤としての役割を兼ねさせることもできる。

## 【 0 0 2 9 】

縮合時の反応温度は、通常、40℃ ~ 200℃である。反応時間は、反応温度によって種々選択されるが、通常、30分 ~ 72時間である。

以上のようにして得られる重合体（A）のMwは、通常、1, 0 0 0 ~ 1 0 0, 0 0 0、好ましくは5, 0 0 0 ~ 5 0, 0 0 0、である。

## 【 0 0 3 0 】

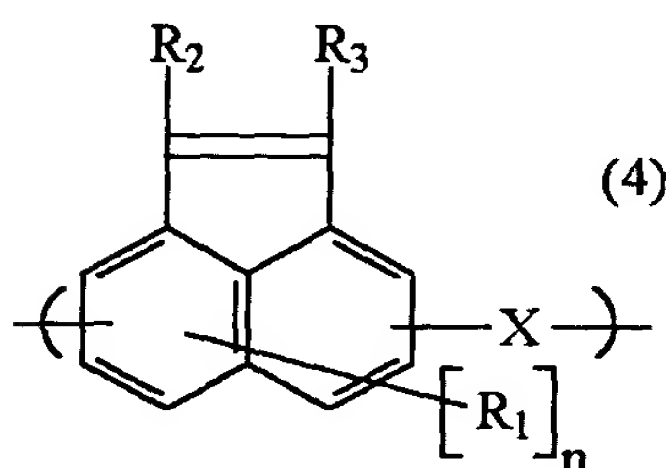
(合成方法 2)

(a)工程：アセナフチレン類とアルデヒド類とを酸触媒の存在下単独縮合、あるいは他の共縮合可能な成分と共縮合して、下記式(4)で示す構造単位を有する前駆縮合体を得、

(b)工程：この前駆縮合体を単独で、あるいは他の共重合可能なモノマーと共重合して得る、方法である。

【0031】

【化5】



[式中、R<sub>1</sub>～R<sub>3</sub>、n及びXは、前記のとおりである。]

【0032】

(a)工程：まず、上記式(4)で示す構造単位を有する前駆縮合体を、アセナフチレン類とアルデヒド類とを単独縮合して、あるいは他の共縮合可能な芳香族類を加えて共縮合して得る。前駆縮合体の合成に用いられるアセナフチレン類、アルデヒド類及び芳香族類は、上記合成方法1で挙げたものと同様のものが挙げられる。前駆縮合体の縮合条件は、上記した前駆重合体を縮合するときの条件と同様である。

【0033】

上記前駆縮合体のM<sub>w</sub>は、反射防止膜の所望の特性に応じて適宜選択されるが、通常、100～10,000、好ましくは2,000～5,000である。

(b)工程：次いで、前駆縮合体を単独重合、あるいは他の共重合可能なモノマーと共重合させて重合体(A)を得る。重合反応に用いられるモノマー類は、前記合成方法1で挙げたものと同様のものが挙げられる。前駆縮合体の重合条件は、上記したアセナフチレン類を重合するときの条件と同様である。

## 【 0 0 3 4 】

## 〔溶剤〕

本発明の組成物には重合体（A）の他に溶剤が含まれる。この溶剤としては、前述及び後述する組成物の成分を溶解しうる溶剤、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のジエチレングリコールジアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル等のプロピレングリコールジアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸－*n*－プロピル、乳酸イソプロピル、乳酸－*n*－ブチル、乳酸－*n*－イソブチル等の乳酸エステル類；

## 【 0 0 3 5 】

ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸－*n*－プロピル、ギ酸イソプロピル、ギ酸－*n*－ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸－*n*－アミル、ギ酸イソアミル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸－*n*－アミル、酢酸イソアミル、酢酸－*n*－ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸－*n*－プロピル、



プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸-*n*-ブチル、プロピオン酸イソブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸-*n*-プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸-*n*-ブチル、酪酸イソブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、3-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、アセト酢酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、メチル-*n*-アミルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；*N*-メチルホルムアミド、*N*，*N*-ジメチルホルムアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*，*N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン等のアミド類； $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトン類等を適宜選択して使用する。これらのうち、好ましい溶剤としては、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、メチル-*n*-アミルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン等が挙げられる。これらの溶剤は、1種単独で又は2種類以上を混合して使用される。

## 【 0 0 3 6 】

溶剤の配合量は、得られる組成物の固形分濃度が、通常0.01～70重量%程度、好ましくは0.05～60重量%、さらに好ましくは0.1～50重量%となる範囲である。

## 【 0 0 3 7 】

## 〔その他の成分〕

本発明の組成物には、本発明の所望の効果を損なわない限り、必要に応じて架橋剤、バインダー樹脂及び各種添加剤を配合することができる。



## (架橋剤)

架橋剤は、例えば、本発明の組成物を半導体基板に塗布して得られる反射防止膜と、その上に塗布、形成されるレジスト膜との間でインターミキシングが起こることを防止する役割を果たす。また、塗布後のクラックを防止する役割も果たす。

## 【 0 0 3 8 】

架橋剤としては、多核フェノール類や、種々の市販のいわゆる硬化剤を使用することができる。多核フェノール類としては、例えば、(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジオール、メチレンビスフェノール、4, 4'-エチリデンビスフェノール等の2核フェノール類；4, 4', 4''-メチリデントリスフェノール、4, 4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール等の3核フェノール類；ノボラック等のポリフェノール類等が挙げられ、これら多核フェノール類のなかで、特に4, 4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール及びノボラックが好適に用いられる。

## 【 0 0 3 9 】

硬化剤としては、例えば、トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、シクロヘキサンジイソシアナート等のジイソシアナート類；エピコート 8 1 2、同 8 1 5、同 8 2 6、同 8 2 8、同 8 3 4、同 8 3 6、同 8 7 1、同 1 0 0 1、同 1 0 0 4、同 1 0 0 7、同 1 0 0 9、同 1 0 3 1（商品名、油化シェルエポキシ製）、アラルダイト 6 6 0 0、同 6 7 0 0、同 6 8 0 0、同 5 0 2、同 6 0 7 1、同 6 0 8 4、同 6 0 9 7、同 6 0 9 9（商品名、チバガイギー製）、DER 3 3 1、同 3 3 2、同 3 3 3、同 6 6 1、同 6 4 4、同 6 6 7（商品名、ダウ製）等のエポキシ化合物類；サイメル 3 0 0、同 3 0 1、同 3 0 3、同 3 5 0、同 3 7 0、同 7 7 1、同 3 2 5、同 3 2 7、同 7 0 3、同 7 1 2、同 7 0 1、同 2 7 2、同 2 0 2、マイコート 5 0 6、同 5 0 8（商品名、三井サイアナミッド製）等のメラミン系硬化剤、サイメル 1 1 2 3、同 1 1 2 3-1 0、同 1 1 2 8、マイコート 1 0 2、同 1 0 5、同 1 0 6、同 1 3 0（商品名、三井サイアナミッド製）等のベンゾグアナミン系

硬化剤；サイメル 1 1 7 0、同 1 1 7 2（商品名、三井サイアナミッド製）、ニカラック N-2 7 0 2（商品名、三和ケミカル社製）等のグリコールウリル系硬化剤等が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

架橋剤の配合量は、反射防止膜組成物の固形分 1 0 0 重量部当たり、通常、5，0 0 0 重量部以下、好ましくは、1，0 0 0 重量部以下である。

【 0 0 4 1 】

（バインダー樹脂）

バインダー樹脂としては、種々の熱可塑性及び熱硬化性の合成樹脂を使用することができる。熱可塑性樹脂の例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-1-ペンテン、ポリ-1-ヘキセン、ポリ-1-ヘプテン、ポリ-1-オクテン、ポリ-1-デセン、ポリ-1-ドデセン、ポリ-1-テトラデセン、ポリ-1-ヘキサデセン、ポリ-1-オクタデセン、ポリビニルシクロアルカン等の $\alpha$ -オレフィン重合体；ポリ-1,4-ペンタジエン、ポリ-1,4-ヘキサジエン、ポリ-1,5-ヘキサジエン、ポリ-1,7-オクロルアクロレイン等の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和アルデヒド重合体類；ポリメチルビニルケトン、ポリ芳香族ビニルケトン、ポリ環状ビニルケトン等の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ケトン重合体類；ポリ（メタ）アクリル酸、ポリ（メタ）アクリル酸の塩類、ポリ（メタ）アクリル酸のエステル、ポリ（メタ）アクリル酸のハロゲン化物等の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸誘導体の重合体類；ポリ（メタ）アクリル酸無水物、ポリ無水マレイン酸等の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸無水物の重合体類；ポリメチレンマロン酸ジエステル、ポリイタコン酸ジエステル等の不飽和多塩基酸エステル重合体類；ポリソルビン酸エステル、ムコン酸エステル等のジオレフィン酸エステル重合体類；ポリアクリル酸チオエステル、メタクリル酸チオエステル、 $\alpha$ -クロルアクリル酸チオエステル等の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸チオエステル重合体類；ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリル等のアクリロニトリル誘導体の重合体類；ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド等のアクリルアミド誘導体の重合体類；スチリル金属化合物重合体類；ポリビニルオキシ金属化合物類；ポリイミン類；ポリフェニレンオキシド、ポリ-1,3-ジオキソラン、ポリオキシラン、ポリテトラヒ

ドロフラン、ポリテトラヒドロピラン等のポリエーテル類；ポリスルフィド類；ポリスルホンアミド類；ポリペプチド類；ナイロン 6 6、ナイロン 1 ～ナイロン 1 2 等のポリアミド類；脂肪族ポリエステル、芳香族ポリエステル、脂環族ポリエステル、ポリ炭酸エステル、アルキド樹脂等のポリエステル類；ポリ尿素類；ポリスルホン類；ポリアジン類；ポリアミン類；ポリ芳香族ケトン類；ポリイミド類；ポリベンゾイミダゾール類；ポリベンゾオキサゾール類；ポリベンゾチアゾール類；ポリアミノトリアゾール類；ポリオキサジアゾール類；ポリピラゾール類；ポリテトラゾール類；ポリキノキサリン類；ポリトリアジン類；ポリベンゾオキサジノン類；ポリキノリン類；ポリアントラゾリン類等が挙げられる。これらは一種単独で、あるいは 2 種類以上を混合して使用できる。これらバインダー樹脂の配合量は、重合体（A）1 0 0 重量部当り、通常 2 0 重量部以下、好ましくは 1 0 重量部以下である。

## 【 0 0 4 2 】

バインダー樹脂としては、その他に、レジストとのインターミキシングを防止するために、基板に塗布後、加熱により硬化して溶剤に不溶となる熱硬化性樹脂も好ましく用いられる。

## 【 0 0 4 3 】

このような熱硬化性樹脂としては、例えば、熱硬化性アクリル系樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アミノ系樹脂、芳香族炭化水素樹脂、エポキシ樹脂、アルキド樹脂等が挙げられる。これらは一種単独で、あるいは 2 種類以上を混合して使用できる。

## 【 0 0 4 4 】

（他の添加剤）

その他の添加剤としては、例えば、放射線吸収剤、界面活性剤、酸発生剤等を挙げることができる。

## 【 0 0 4 5 】

放射線吸収剤としては、各種の放射線吸収性を有する化合物を使用することができ、例えば油溶性染料、分散染料、塩基性染料、メチン系染料、ピラゾール系

染料、イミダゾール系染料、ヒドロキシアゾ系染料等の染料；ピクシン誘導体、ノルピクシン、スチルベン、4、4'-ジアミノスチルベン誘導体、クマリン誘導体、ピラゾリン誘導体等の蛍光増白剤；ヒドロキシアゾ系染料、チヌビン234（商品名、チバガイギー製）、チヌビン1130（商品名、チバガイギー製）等の紫外線吸収剤；アントラセン誘導体、アントラキノン誘導体等の芳香族化合物等が挙げられる。これらの放射線吸収剤は一種単独で又は二種以上を組み合わせ使用することができる。放射線吸収剤の配合量は、反射防止膜形成組成物の固形分100重量部当たり、通常、100重量部以下、好ましくは、50重量部以下である。

## 【0046】

界面活性剤は、塗布性、ストリエーション、ぬれ性、現像性等を改良する作用を有するものである。このような界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤の他、市販品としては、例えばオルガノシロキサンポリマーであるKP341（商品名、信越化学工業製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体であるポリフローNo.75、同No.95（商品名、共栄社油脂化学工業製）、エフトップEF101、同EF204、同EF303、同EF352（商品名、トーケムプロダクツ製）、メガファックF171、同F172、同F173（商品名、大日本インキ化学工業製）、フロラードFC430、同FC431、同FC135、同FC93（商品名、住友スリーエム製）、アサヒガードAG710、サーフロンS382、同SC101、同SC102、同SC103、同SC104、同SC105、同SC106（商品名、旭硝子製）等が挙げられる。これらは一種単独でも二種以上組合わせても使用することができる。界面活性剤の配合量は、反射防止膜組成物の固形分100重量部当たり、通常、15重量部以下、好ましくは、10重量部以下である。

## 【0047】

酸発生剤としては、光酸発生剤及び熱酸発生剤を使用することができ、これらは併用することができる。

## 【0048】

前記光酸発生剤としては、例えばジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、ビス(4- $t$ -ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4- $t$ -ブチルフェニル)ヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ビス(4- $t$ -ブチルフェニル)ヨードニウムカンファースルホネート、ビス(4- $t$ -ブチルフェニル)ヨードニウムナフタレンスルホネート、ビス(4- $t$ -ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4- $t$ -ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、(ヒドロキシフェニル)ベンゼンメチルスルホニウムトルエンスルホネート、シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

## 【0049】

ジメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、(4-ヒドロキシフェニル)ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネート、1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シアノー1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ニトロ1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メチル1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シアノー1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ニトロ1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メチル1-ナフチルジエ

チルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-エトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシメトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-エトキシメトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(1-メトキシエトキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(2-メトキシエトキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-エトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-n-プロポキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、

## 【0050】

4-i-プロポキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-n-ブトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-t-ブトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(2-テトラヒドロフラニルオキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(2-テトラヒドロピラニルオキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ベンジルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート等のオニウム塩系光酸発生剤類；フェニル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、メトキシフェニル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、ナフチル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等のハロゲン含有化合物系光酸発生剤類；

## 【 0 0 5 1 】

1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリド、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド、2, 3, 4, 4'-テトラベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル又は1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等のジアゾケトン化合物系光酸発生剤類；4-トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス（フェニルスルホニル）メタン等のスルホン酸化合物系光酸発生剤類；ベンゾイントシレート、ピロガロールのトリストリフルオロメタンスルホネート、ニトロベンジル-9, 10-ジオトキシアントラセン-2-スルホネート、トリフルオロメタンスルホニルビスクロ〔2, 2, 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホネート、1, 8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート等のスルホン酸化合物系光酸発生剤類等が挙げられる。これらは一種単独でも二種以上組合わせても使用することができる。

## 【 0 0 5 2 】

前記熱酸発生剤としては、例えば2, 4, 4, 6-テトラブロモシクロヘキサジェノン、ベンゾイントシレート、2-ニトロベンジルトシレート、アルキルスルホネート等が挙げられる。これらは一種単独でも二種以上組合わせても使用することができる。

## 【 0 0 5 3 】

これら酸発生剤の配合量は、反射防止膜組成物の固形分100重量部当たり、通常、5000重量部以下、好ましくは、0.1重量部以上1000重量部以下である。

## 【 0 0 5 4 】

さらにその他の添加剤として保存安定剤、消泡剤、接着助剤等を挙げることができる。

## 【 0 0 5 5 】

## 〔組成物の使用法〕

本発明の組成物は、半導体基板上にレジストパターンを形成する際に反射防止



膜を形成するのに用いられる。具体的には、例えば、次のように使用される。すなわち、通常、レジストパターン形成方法は、1) 基板上に本発明の反射防止膜形成組成物を塗布し、得られた塗膜をベークして反射防止膜を形成する工程、2) 該反射防止膜上にレジスト組成物溶液を塗布し、得られた塗膜をベークしてレジスト膜を形成する工程、3) 該レジスト膜を露光用マスクを介して放射線にて選択的に露光する工程、4) 露光したレジスト膜を現像する工程、及び5) 反射防止膜をエッチングする工程を含む。

## 【 0 0 5 6 】

第1工程で形成される反射防止膜の膜厚は、例えば100～5,000オングストロームであり、組成物は例えば回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の方法により塗布される。次いで、ベークして反射防止膜組成物を熱硬化させる。この際のベーク温度は、例えば90～350℃程度である。基板としては、例えばシリコンウエハー、アルミニウムで被覆したウエハー等が挙げられる。

## 【 0 0 5 7 】

第2工程では、該反射防止膜上に得られるレジスト膜が所定の膜厚となるようにレジスト組成物溶液を塗布し、プレベークして得られた塗膜中の溶剤を揮発させてレジスト膜を形成する。この際のプレベークの温度は、使用されるレジストの種類等に応じて適宜調製される。通常、30～200℃程度、好ましくは、50～150℃である。

## 【 0 0 5 8 】

レジスト膜を反射防止膜上に形成させるには、レジスト組成物を適当な溶液に固形分濃度が例えば5～50重量%となるように溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度のフィルターでろ過して組成物溶液を調製し、これを回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の方法により反射防止膜上に塗布する。なお、この場合、市販のレジスト溶液をそのまま使用できる。

## 【 0 0 5 9 】

上で使用されるレジスト組成物としては、例えばアルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド系感光剤とからなるポジ型レジスト組成物、アルカリ可溶性樹脂と感放射線性架橋剤とからなるネガ型レジスト組成物、感放射線性酸発生剤を含有する



ポジ型又はネガ型の化学増幅型レジスト組成物等を挙げることができる。

#### 【0060】

第3工程で露光に用いられる放射線としては、使用するレジストの種類に応じて、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、電子線、 $\gamma$ 線、分子線、イオンビーム等から適切に選択される。これらの放射線のうち、好ましいのは、遠赤外線であり、特に、KrFエキシマレーザー（248 nm）及びArFエキシマレーザー（193 nm）が好適に用いられる。

#### 【0061】

次いで第4工程で、露光後のレジストを現像する。その後洗浄し、乾燥することにより、所望のレジストパターンを得る。この工程中、解像度、パターン形状、現像性等を向上させるため、露光後、現像前にベーキングを行ってもよい。

#### 【0062】

最後に第5工程で、レジストパターンをマスクとして、酸素プラズマ等のガスプラズマを用いて反射防止膜の乾式エッチングを行い、基板加工用のレジストパターンを得る。

#### 【0063】

前記工程で使用される現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノナン等を溶解したアルカリ性水溶液を挙げることができる。また、これらの現像液には、水溶性有機溶剤、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類、及び界面活性剤を適量添加することもできる。

#### 【0064】

#### 【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。ただし、本発明はこれ

らの実施例に何ら制約されるものではない。以下の説明において「部」は特記しない限り「重量部」を意味する。

## 【 0 0 6 5 】

以下の合成例において、得られた樹脂のMwは、東ソー社製GPCカラム（G2000HXL：2本、G3000HXL：1本）を用い、流量：1.0ml／分、溶出溶剤：テトラヒドロフラン、カラム温度：40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフ法（検出器：示差屈折計）により測定した。

## 【 0 0 6 6 】

反射防止膜形成組成物の性能評価は、下記の要領で行った。

## ・ 光学特性測定：

8インチのシリコンウエハー上に、反射防止膜形成組成物をスピコートしたのち、ホットプレート上で345℃で120秒間ベークして膜厚0.1μmの反射防止膜を形成した。KLA-TENCOR社製分光エリプソメータUV-1280Eを用いて、248nmにおける屈折率（n値）及び吸光度（k値）を測定した。また、SOPRA社製分光エリプソメータ-MOSS-ESVG DEEP UVを用いて、193nmにおけるn値とk値を測定した。

## 【 0 0 6 7 】

## ・ KrF用ポジ型レジストパターンの形成：

8インチのシリコンウエハー上に、反射防止膜形成組成物を膜厚600Åの膜が得られるようにスピコートしたのち、ホットプレート上で345℃120秒間ベークして反射防止膜を形成した。その後、該反射防止膜上にKrF用レジスト溶液（商品名KRFM20G、ジェイエスアール(株)製）を膜厚0.61μmのレジスト膜が得られるようにスピコートしたのち、140℃のホットプレート上で1分間ベークし、レジスト膜を形成した。次いで、(株)ニコン製ステッパーNSR2005EX12B（波長248nm）を用いて、0.22μm幅のラインアンドスペースパターンを1対1の線幅で形成する露光時間（以下「最適露光時間」という。）だけ露光を行った。次いで、140℃のホットプレート上で、90秒間ベークを行ったのち、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド

水溶液を用い、23℃で30秒間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型レジストパターンを形成した。

【0068】

・ArF用ポジ型レジストパターンの形成：

8インチのシリコンウエハー上に、反射防止膜組成物を膜厚600Åの膜が得られるようにスピコートしたのち、ホットプレート上で345℃で120秒間ベークして反射防止膜を形成した。その後、該反射防止膜上に後述する参考例1で得られたArF用レジスト溶液を膜厚0.5μmのレジスト膜が得られるようにスピコートしたのち、ホットプレート上で130℃で90秒間ベークし、レジスト膜を形成した。次いで、ISI社製ArFエキシマレーザー露光装置（レンズ開口数0.60、露光波長193nm）により、マスクパターンを介して露光を行った。次いで、ホットプレート上にて130℃で90秒間ベークを行ったのち、2.38重量%濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、25℃で1分間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型レジストパターンを形成した。

【0069】

・インターミキシング防止効果：

前述した条件に従って、反射防止膜及びレジスト膜の形成、露光並びに現像を行った。レジスト膜の現像後に残った部分と反射防止膜との接点におけるレジスト膜の裾引きの程度を走査型電子顕微鏡を用いて調べた。

・定在波防止効果：

前述した条件に従って、反射防止膜及びレジスト膜の形成、露光並びに現像を行った。その後、レジスト膜への定在波の影響の有無を走査型電子顕微鏡を用いて調べた。

【0070】

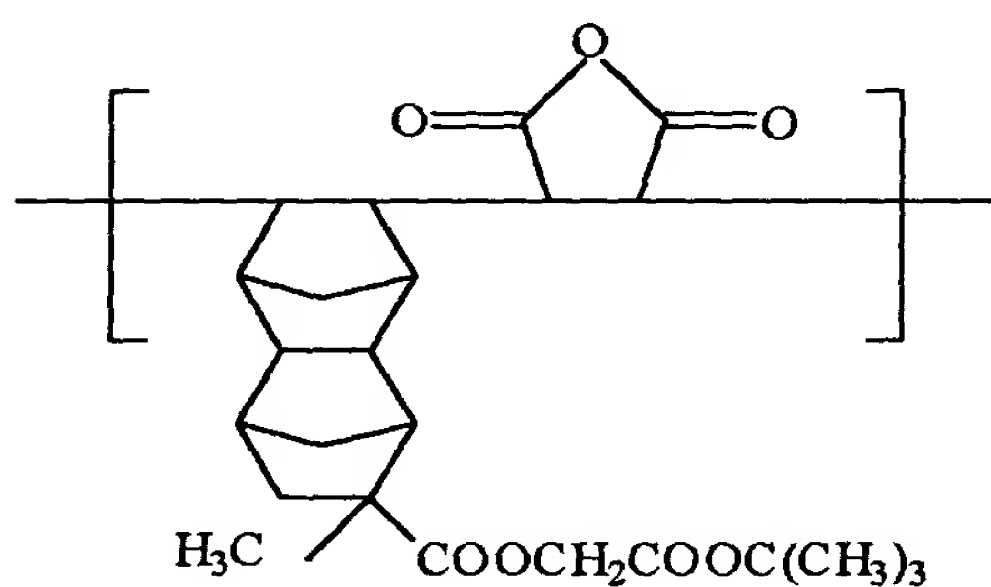
[参考例1（ArF用レジスト溶液の調製）]

還流管を装着したセパラブルフラスコに、窒素気流下で、8-メチル-8-ト-ブトキシカルボニルメトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン29部、8-ヒドロキシテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.

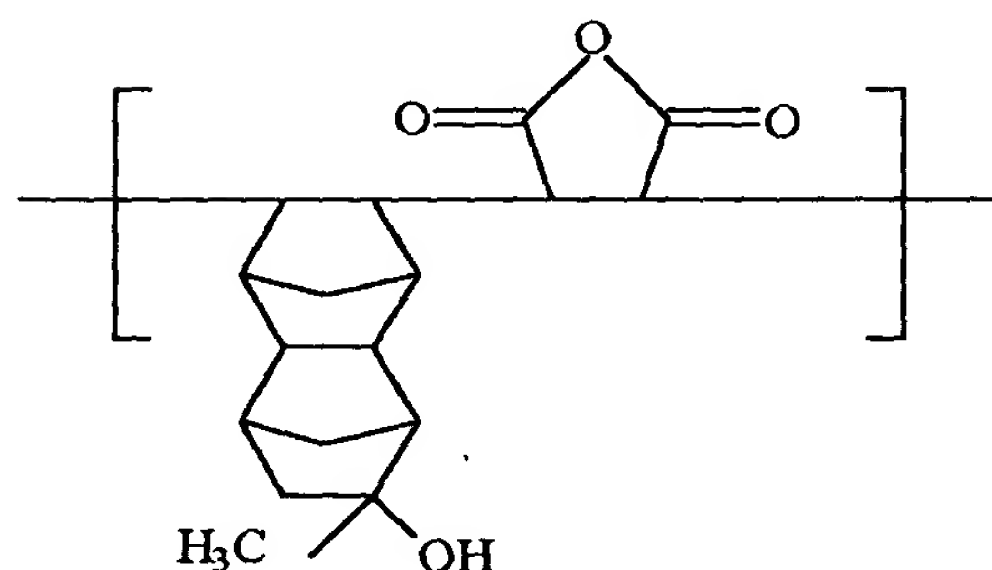
5.  $1^{7,10}$ ]ドデカ-3-エン10部、無水マレイン酸18部、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオールジアクリレート4部、t-ドデシルメルカプタン1部、アゾビスイソブチロニトリル4部及び1,2-ジエトキシエタン60部を仕込み、70℃で6時間重合した。重合終了後、反応溶液を大量のn-ヘキサン/i-プロピルアルコール(重量比=1/1)混合溶液中に注いで、樹脂を凝固させ、凝固した樹脂を同一混合溶媒で数回洗浄したのち、真空乾燥して、下記式(a)、(b)及び(c)の各式で表される構成単位の含有率がそれぞれ64モル%、18モル%及び18モル%であり、Mwが27,000の共重合体を、収率60%で得た。

【0071】

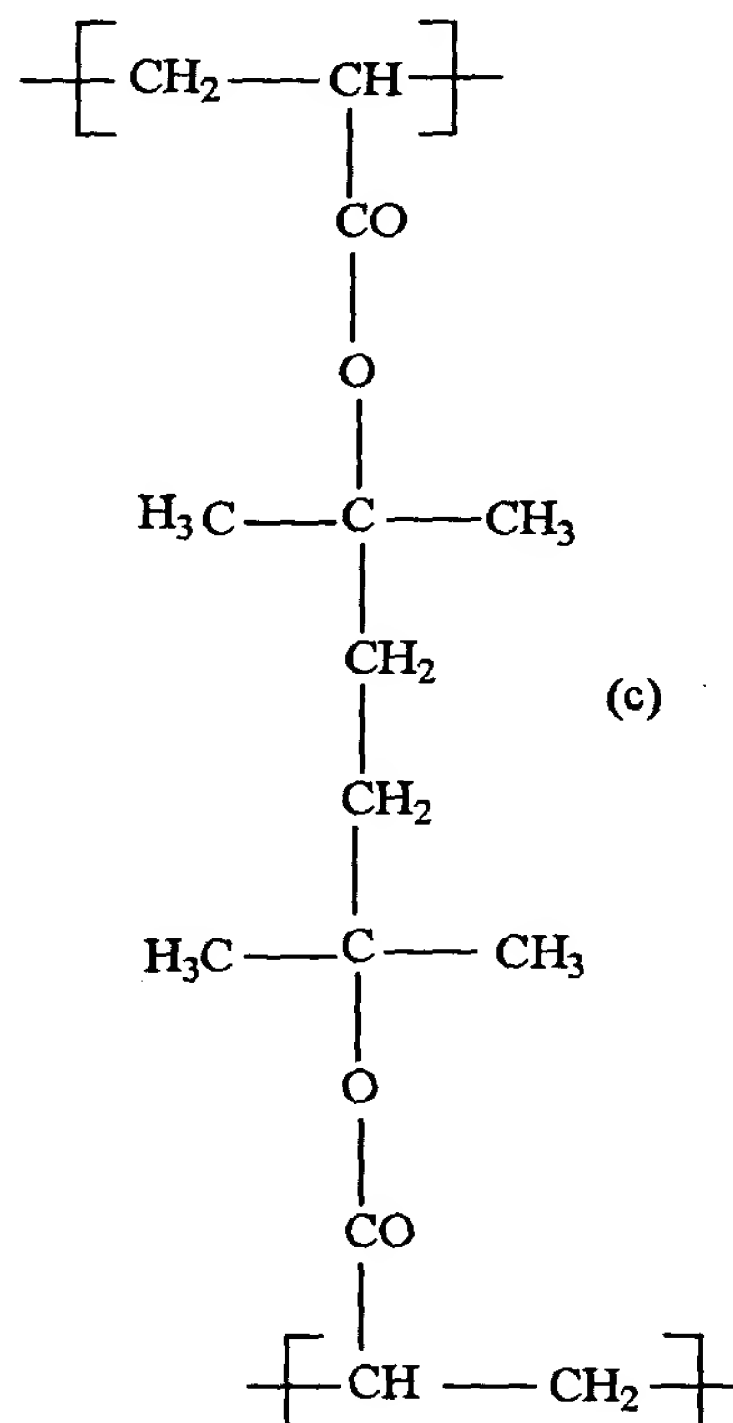
【化6】



(a)



(b)



(c)

【0072】

得られた共重合体80部、4-メトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート1.5部、トリ-n-オクチルア

ミン 0. 0 4 部をプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート 5 3 3 部に溶解し、A r F レジスト溶液を調製した。

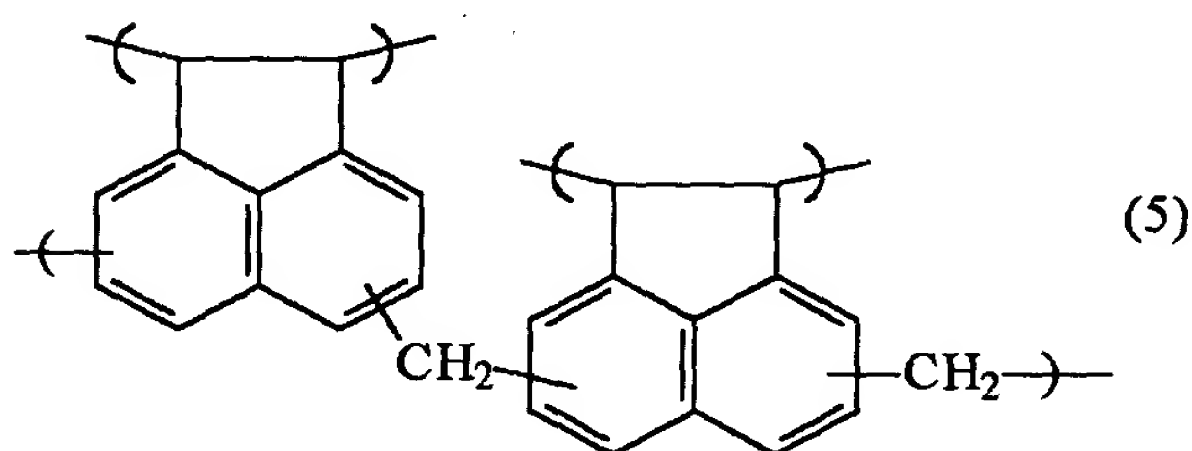
## 【 0 0 7 3 】

## 〔合成例 1 (重合体 (A) の合成) 〕

温度計を備えたセパラブルフラスコに、アセナフチレン 1 0 0 部、トルエン 7 8 部、ジオキサン 5 2 部、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 3 部を窒素下に仕込み、7 0 °C で 5 時間攪拌した。次いで、p - トルエンスルホン酸 1 水和物 5.2 部、及びパラホルムアルデヒド 4 0 部を添加し、1 2 0 °C に昇温し、さらに 6 時間攪拌した。得られた反応溶液を多量のイソプロパノール中に投入し、沈殿した樹脂をろ過により採取した。4 0 °C で減圧乾燥し、重合体 (A) を得た。得られた樹脂は、Mw : 2 2 , 0 0 0 (ポリスチレン換算) で、<sup>1</sup>H - NMR の結果から、下記式 (5) で表される構造を有する重合体を確認された。

## 【 0 0 7 4 】

## 【化 7】



## 【 0 0 7 5 】

## 合成例 2 (重合体 (A') の合成)

温度計を備えたセパラブルフラスコに、アセナフチレン 1 0 0 部、トルエン 7 8 部、ジオキサン 5 2 部、p - トルエンスルホン酸 1 水和物 5.2 部、及びパラホルムアルデヒド 4 0 部を添加し、1 2 0 °C に昇温し、6 時間攪拌した。次いで、7 0 °C まで内温を下げた後、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 3 部を窒素下に仕込み、その温度で更に 5 時間攪拌した。得られた反応溶液を多量のイソプロパノール中に投入し、沈殿した樹脂をろ過により採取した。4 0 °C で減圧乾燥し、重合体 (A) を得た。得られた樹脂は、Mw : 2 0 , 0 0 0 (ポリスチレン換算) で、

$^1\text{H-NMR}$ の結果から、上記した式(5)で表される構造を有する重合体が確認された。

【0076】

#### 実施例 1

合成例 1 で調製した重合体 (A) 10部及びビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムカンファースルホネート0.5部,及び4,4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール0.5部を、シクロヘキサノン89部に溶解し、得られた溶液を孔径0.1 $\mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過し、反射防止膜形成組成物を調製した。次いで、得られた組成物について、前記のようにして性能評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0077】

#### 実施例 2

4,4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノールをポリスチレン換算でMwが10,000のノボラック樹脂とした以外は実施例 1 と同様にして反射防止膜形成組成物を調製した。得られた組成物について、前記のようにして性能評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0078】

#### 実施例 3

4,4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノールをグリコールウリル系硬化剤(商品名:ニカラックN-2702、(株)三和ケミカル社製)とした以外は実施例 1 と同様にして反射防止膜形成組成物を調製した。得られた組成物について、前記のようにして性能評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0079】

#### 実施例 4

合成例 1 で得られた重合体(A)を合成例 2 で得られた重合体(A')とした以外は実施例 1 と同様にして下層膜形成組成物を調製した。得られた組成物について、前記のようにして性能評価を行った。評価結果を表1に示す。

## 【 0 0 8 0 】

## 実施例 5

合成例 1 で得られた重合体(A)を合成例 2 で得られた重合体(A')とした以外は実施例 2 と同様にして下層膜形成組成物を調製した。得られた組成物について、前記のようにして性能評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 8 1 】

## 実施例 6

合成例 1 で得られた重合体(A)を合成例 2 で得られた重合体(A')とした以外は実施例 3 と同様にして下層膜形成組成物を調製した。得られた組成物について、前記のようにして性能評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 8 2 】

## 比較例 1

反射防止膜形成組成物を用いなかったこと以外は実施例 1 ～ 3 と同様に性能評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 8 3 】

【表 1】

	光学特性 (248nm)		光学特性 (193nm)		定在波の影響		インターキシングの 有無	
	n 値	k 値	n 値	k 値	K r F	A r F	K r F	A r F
実施例 1	1.97	0.21	1.42	0.44	無し	無し	無し	無し
実施例 2	1.98	0.21	1.42	0.44	無し	無し	無し	無し
実施例 3	2.00	0.25	1.40	0.40	無し	無し	無し	無し
実施例 4	1.97	0.21	1.42	0.44	無し	無し	無し	無し
実施例 5	1.98	0.21	1.42	0.44	無し	無し	無し	無し
実施例 6	2.00	0.25	1.40	0.40	無し	無し	無し	無し
比較例 1	—	—	—	—	有り	有り	有り	有り

## 【 0 0 8 4 】

【発明の効果】

本発明の反射防止膜形成組成物を用いて形成した反射防止膜は、反射防止効果が高く、かつレジストとインターミキシングを生じることが無いため、ポジ型及びネガ型レジストと協働して、解像度、精度等に優れたレジストパターンをもたらすことができる。したがって、本発明の反射防止膜形成組成物は、特に高集積度の集積回路の製造に寄与するところが大である。



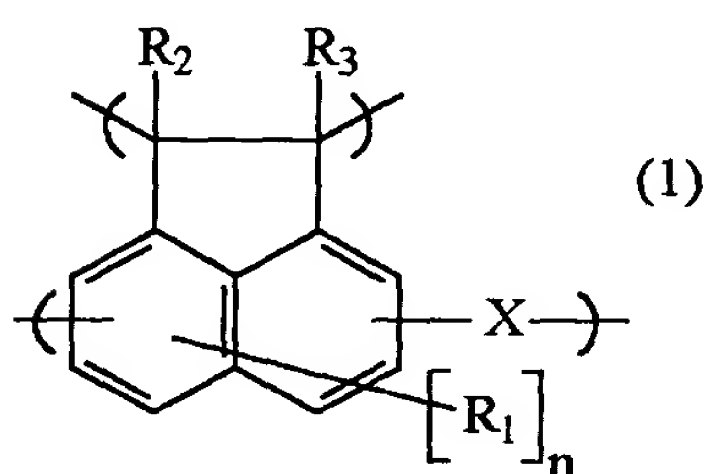
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 反射防止効果が高く、インターミキシングを生じることがなく、解像度及び精度等に優れたレジストパターンを形成しうる反射防止膜形成組成物を提供する。

【解決手段】 下記式（１）で示される構造単位を有する重合体及び溶剤を含有することを特徴とする反射防止膜形成組成物。

【化１】



〔式中、 $R_1$ は一価の原子(但し、水素原子を除く)又は基であり、 $n$ は0～4の整数である。ただし、 $n$ が2～4のときには複数の $R_1$ は同一でも異なっているもよい。 $R_2$ 及び $R_3$ は独立に一価の原子もしくは基である。 $X$ は二価の基である。〕

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 3 4 7 1 8 8
受付番号	5 0 0 0 1 4 7 0 5 0 1
書類名	特許願
担当官	中村 仁美 4 1 2 8
作成日	平成 1 2 年 1 1 月 1 7 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成12年11月14日

【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【住所又は居所】 東京都中央区築地 2 丁目 1 1 番 2 4 号

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100084308

【住所又は居所】 東京都千代田区神田小川町 3 - 6 日本分譲住宅  
会館ビル 岩見谷国際特許事務所

【氏名又は名称】 岩見谷 周志

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 4 1 7 8 ]

1. 変更年月日 1 9 9 7 年 1 2 月 1 0 日

[ 変更理由 ] 名称変更

住 所 東京都中央区築地 2 丁目 1 1 番 2 4 号

氏 名 ジェイエスアール株式会社